

⑤① Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

**C 08 G 18/14**

C 07 C 119/045

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DE 29 46 625 A 1**

**Offenlegungsschrift**

**29 46 625**

①①

②①

②②

④③

Aktenzeichen:

P 29 46 625.9

Anmeldetag:

19. 11. 79

Offenlegungstag:

29. 5. 80

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

20. 11. 78 V.St.v.Amerika 962542 20. 11. 78 V.St.v.Amerika 962543

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen mit reduziertem Gehalt an aromatischem Amin

⑦①

Anmelder:

W.R. Grace & Co., New York, N.Y. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter:

Uexküll, J.-D. Frhr.v., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Stolberg-Wernigerode, U. Graf zu, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A., Dipl.-Ing.; Kameke, A. v., Dr.-Chem.;  
Schulmeyer, K.-H., Dr.; Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg

⑦②

Erfinder:

Kehr, Clifton Leroy, Silver Spring; Wszolek, Walter Robert, Sykesville;  
Marans, Nelson Samuel, Silver Spring;  
Wood, Louis Leonhard, Rockville; Guthrie, James Leverette, Ashton;  
Md. (V.St.A.)

**DE 29 46 625 A 1**

UEXKÜLL & STOLBERG  
PATENTANWÄLTE  
BESELERSTRASSE 4  
D 2000 HAMBURG 52

2946625

PROFESSIONAL REPRESENTATIVES  
BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE

DR. J. D. FRHR. VON UEXKÜLL  
DR. ULRICH GRAF STOLBERG  
DIPL. ING. JURGEN SUCHANTKE  
DIPL. ING. ARNULF HUBER  
DR. ALLARD VON KAMEKE  
DR. KARL HEINZ SCHULMEYER

W. R. Grace & Co.  
1114 Avenue of the Americas  
New York, N.Y. 10036

(Prio: 20. November 1978  
US 962 542 u. 962 543 -  
16238)

V. St. A.

November 1979

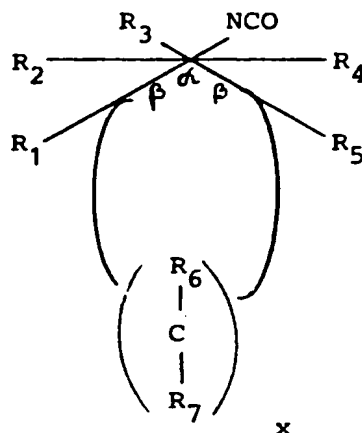
Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen  
mit reduziertem Gehalt an aromatischem Amin

---

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen mit reduziertem Gehalt an aromatischem Amin, dadurch gekennzeichnet, daß man in eine Mischung aus
- (a) einem urethanhaltigen Vorpolymeren mit Polyether- oder Polyestereinheiten und endständigen aromatischen Isocyanatgruppen und Wasser oder
  - (b) einem aromatischen Polyisocyanat, einem Polyether- oder Polyesterpolyol und Wasser
- bezogen auf (a) bzw. (b) bis zu 15 Gew.%, vorzugsweise 0,01 bis 15 Gew.% eines sterisch behinderten cycloaliphatischen Monoisocyanats der allgemeinen Formel einarbeitet

030022/0782



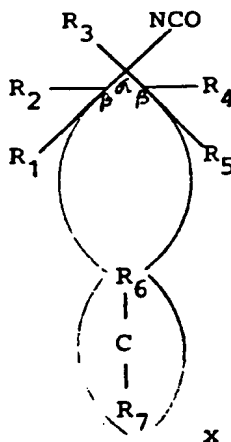
, in der  $R_1$  bis  $R_7$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, Alkaryl- oder Aralkylgruppen bedeuten, wobei, wenn  $R_3$  nicht Wasserstoff ist,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  und  $R_5$  Wasserstoff sein können, und ferner, wenn  $R_3$  Wasserstoff ist, mindestens zwei der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  und  $R_5$  keinen Wasserstoff darstellen, und  $x = 1$  bis 7 ist, wobei 0,4 bis 1000 Mole Wasser je Mol NCO-Gruppen vorhanden sind, und das erhaltene Gemisch reagieren läßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das sterisch behinderte Isocyanat zum Vorpolymeren gibt und die erhaltene Mischung mit Wasser versetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  und  $R_5$  eine andere Bedeutung haben als Wasserstoff oder die Methylgruppe.

030022/0782

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das sterisch behinderte Isocyanat aus 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorpolymere aus dem Reaktionsprodukt von Vorpolymeren mit endständigen aromatischen Isocyanatgruppen besteht, nämlich
  - (1) einem hydrophilen Polyoxyethylendiol mit endständigen aromatischen Isocyanatgruppen, wobei der Ethylenoxidgehalt des Diols mindestens 40 Mol.% beträgt.
  - (2) einem Polyol mit endständigen aromatischen Isocyanatgruppen, dessen Hydroxylfunktionalität vor der Einführung der endständigen Isocyanatgruppen 3 bis 8 betrug, wobei das Polyol mit endständigen Isocyanatgruppen, bezogen auf (1) und (2) in einer Menge von 2,9 bis 50 Gew.% vorliegt, und
  - (3) 0,5 bis 10 Gew.% an (1) und (2) eines aromatischen Polyisocyanats mit einer Isocyanatfunktionalität von 2,0 bis 3,0.
6. Mischung für die Herstellung der Polyurethanschäume nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie (a) oder (b), bezogen auf (a) oder (b) bis zu 15 Gew.% des sterisch behinderten cycloaliphatischen Monoisocyanats und 0,4 bis 1000 Mole Wasser je Mol NCO-Gruppen enthält.

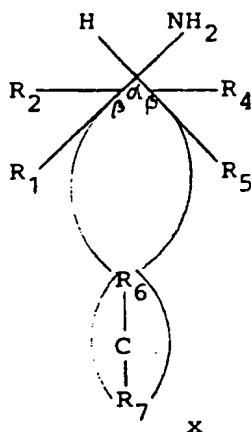
7. Für die Herstellung der Polyurethanschäume mit reduziertem Gehalt an aromatischem Amin geeignetes cycloaliphatisches Monoisocyanat der allgemeinen Formel



, in der R<sub>1</sub> bis R<sub>7</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, Alkaryl- oder Aralkylgruppen bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Substituenten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> eine andere Bedeutung haben als Wasserstoff oder die Methylgruppe, und  $x = 1$  bis 7 ist.

8. 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat.

9. In cycloaliphatisches Monoisocyanat gemäß Anspruch 7 umwandelbares cycloaliphatisches Monoamin der allgemeinen Formel



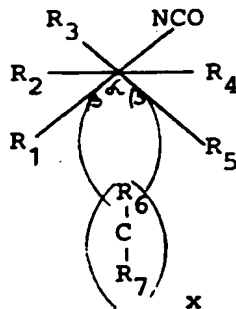
, in der  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_4$  bis  $R_7$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Alkarylgruppen mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  und  $R_5$  eine andere Bedeutung haben als Wasserstoff oder die Methylgruppe und ferner, wenn nur zwei der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  und  $R_5$  eine Alkylgruppe sind, mindestens eine der Alkylgruppen mindestens vier Kohlenstoffatome enthält, und  $x = 1$  bis 7 ist.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen mit einem geringen Gehalt an potentiell carcinogenen aromatischen Aminen sowie Zusammensetzungen für die Herstellung dieser Schäume.

Vor kurzem hat man festgestellt, daß Polyurethanschäume aromatische Amine enthalten und daß bestimmte aromatische Amine eine potentielle Gefahr für die Gesundheit darstellen können. Obgleich bezüglich der Bildung der aromatischen Amine keine Klarheit besteht, scheint es, daß aromatische Isocyanate und möglicherweise ihre Harnstoff- und Urethanbindungen enthaltenden Reaktionsprodukte unter Bildung freier aromatischer Amine hydrolysiert werden, die aus den Polyurethanschäumen ausgelaugt werden können.

Man hat nun gefunden, daß die für eine Umsetzung mit jeglichen vorhandenen aromatischen Aminen stöchiometrisch mindestens ausreichende Menge eines Amin-Bindemittels, nämlich eines sterisch behinderten zyκλοaliphatischen Monoisocyanats der allgemeinen Formel



030022/0782

, in der  $R_1$  bis  $R_7$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$  bis  $C_{18}$  Alkylgruppen,  $C_4$  bis  $C_8$  Cycloalkylgruppen,  $C_6$  bis  $C_{14}$  Arylgruppen, Alkaryl- oder Aralkylgruppen bedeuten, mit der Maßgabe, daß wenn  $R_3$  nicht Wasserstoff ist,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  und  $R_5$  Wasserstoff sein können, und ferner, wenn  $R_3$  Wasserstoff ist, mindestens zwei der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  und  $R_5$  keinen Wasserstoff bedeuten, und  $x = 1$  bis 7 ist, bei Zugabe zu einem Urethanvorpolymeren oder zu den Komponenten eines Ein-Topf Systems für die Schaumbildung zu Polyurethanschäumen führt, die nur eine geringe Menge aromatischer Amine enthalten.

Die Menge der dem System zugefügten Akzeptoren für das aromatische Amin beträgt im allgemeinen 0,01 bis 15 Gew.-Teile, bezogen auf das Gewicht der gesamten Reaktionsteilnehmer für die Bildung des Polyurethans, das Wasser ausgenommen. Die untere Grenze ist nicht kritisch und wird durch den Grad der gewünschten Bindungsaktivität bestimmt.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, daß man in eine Mischung aus (a) einem urethanhaltigen Vorpolymeren mit Polyether- oder Polyestereinheiten und endständigen aromatischen Isocyanatgruppen und Wasser oder (b) einem aromatischen Polyisocyanat, einem Polyether- oder Polyesterpolyol und Wasser, bezogen auf (a) oder (b), bis zu 15 Gew.% eines sterisch behinderten cycloaliphatischen Monoisocyanats der oben angegebenen allgemeinen Formel einarbeitet.



Beispiele für sterisch behinderte aliphatische Monoisocyanate sind 1-Methylcyclohexylisocyanat; 1,2,6-Trimethylcyclohexylisocyanat; 2,2,6-Trimethylcyclohexylisocyanat; 1,2-Dimethylcyclohexylisocyanat; 2,6-Dimethylcyclohexylisocyanat; 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat; 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexylisocyanat; 1,2,2,6,6-Pentamethylcyclohexylisocyanat; 2,3,6-Triphenylcyclohexylisocyanat, 6-Methyl-2-benzylcyclohexylisocyanat; 2,4,6-Trimethylcyclohexylisocyanat; 2,6-Dipropylcyclohexylisocyanat; 6-Methyl-2-ethylcyclohexylisocyanat und 2,5-Dimethylcyclopentylisocyanat. Auch Mischungen dieser Isocyanate sind verwendbar.

Der vorliegend verwendete Ausdruck "aromatisches Amin" bezeichnet Amine, die aus beliebigen bekannten zur Herstellung von Polyurethanen verwendeten aromatischen Isocyanaten gebildet werden, einschließlich PAPI (ein Polyaryl-polymethylenpolyisocyanat), Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Benzol-1,3,5-triisocyanat, Toluol-2,4,6-triisocyanat, Diphenyl-2,4,4'-triisocyanat, Xyloldiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, Cumol-2,4-diisocyanat, Chlorphenylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Xylol-alpha, 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenylendiisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenylendiisocyanat, 2,2',5,5'-Tetramethyl-4,4'-biphenylendiisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat), 4,4'-Sulfonyl-bis-(phenylisocyanat), 4,4'-Methylen-di-o-polyisocyanat und 2,4-Diisocyanatodiphenylether und

030022/0782

deren Gemische. Zur Erläuterung wird Toluoldiisocyanat verwendet. Die erfindungsgemäß erhältlichen Polyurethanschäume mit niedrigem Gehalt an aromatischem Amin können fest, halbfest oder flexibel sein.

Dem Fachmann ist klar, daß sich nicht alle Isocyanate als Bindemittel für die aromatischen Amine eignen. Wenn man z. B. ein aliphatisches Isocyanat zu einem Vorpolymeren oder Reaktionskomponenten für die Bildung eines Polyurethans zugibt, reagiert das Wasser, wenn möglich, mit dem aliphatischen Isocyanat und dem aromatischen Isocyanat unter Bildung von Polyurethan.

Um zu gewährleisten, daß der Akzeptor eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit in bezug auf Wasser hat als die aromatischen Isocyanate, müssen die erfindungsgemäß verwendeten aliphatischen Monoisocyanate sterisch behindert sein.

Andere wichtige Faktoren für die Verringerung der Menge an aromatischen Aminen und die Optimierung der Wirkung der Akzeptoren für die aromatischen Amine sind die folgenden: Polyurethanschäume, die noch feucht gelagert werden, neigen zu einem höheren Gehalt an aromatischen Aminen als entsprechende Schäume, die nach dem Trocknen gelagert

werden. Damit sollten höhere Prozentsätze an Bindemittel für das aromatische Amin zu diesen Materialien gegeben werden, um den Gehalt an aromatischem Amin auf einen annehmbaren Wert zu bringen. Außerdem hat man gefunden, daß bestimmte für die Verschäumung verwendete Katalysatoren nachteilig sind. Vorzugsweise verwendet man "milde" Katalysatoren, die die Umsetzung zwischen dem aromatischen Isocyanat und den Hydroxylgruppen des Polyols begünstigen und die Verschäumung in einer annehmbaren Geschwindigkeit ermöglichen, aber keine unerwünschten Nebenreaktionen verursachen, die Akzeptoren für das aromatische Amin verbrauchen. Falls herkömmliche starke Katalysatoren, z. B. Zinnsalze verwendet werden, sollte deren Menge verringert werden.

Das System aromatisches Amin-Akzeptor eignet sich für alle zur Zeit bekannten Polyurethanverschäumungssysteme, einschließlich der in einem Ein-Topf Verfahren und der unter Bildung eines hydrophoben Vorpolymeren durchgeführten. Außerdem kann es in dem neueren Verfahren zur Bildung hydrophiler Polyurethanschäume aus hydrophilen Vorpolymeren eingesetzt werden.

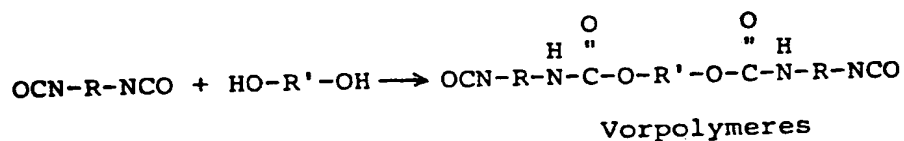
Die Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen sind bekannt. Das Ein-Topf Verfahren ist z. B. in den US-Patentschriften 3 790 508, 3 801 687, 3 748 288, 3 709 843 und 3 681 273 sowie in der britischen Patentschrift 1 368 625 beschrieben. Das Verfahren unter Bildung hydrophober Vorpolymerer, einschließlich

- 12 -  
11

Semivorpolymerer kann z. B. aus Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2. Auflage, Band 12, Seiten 45 bis 50 und Band 9, Seiten 853 bis 855 entnommen werden.

Das Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen aus hydrophilen Vorpolymeren ist z. B. in der US-Patentschrift 4 137 200 beschrieben. Beim Ein-Topf Verfahren werden alle notwendigen Bestandteile für die Bildung des Schaumes zusammengemischt und vom Mischer auf eine geeignete Oberfläche gebracht. Die Umsetzung beginnt sofort und verläuft mit solcher Geschwindigkeit, daß die Expansion im allgemeinen innerhalb von etwa 10 Sekunden beginnt. Die gesamte Expansion ist im allgemeinen in 1 oder 2 Minuten beendet. Die vollständige Aushärtung kann einige Tage in Anspruch nehmen.

Im Verfahren unter Bildung hydrophober Vorpolymerer wird die Polyhydroxyverbindung mit ausreichend Polyisocyanat umgesetzt, um ein Vorpolymere mit endständigen Isocyanatgruppen plus überschüssigem Isocyanat zu bilden (R ist in typischer Weise ein Polyether, der weniger als 40 Mol.-% Oxyethyleneinheiten enthält aber auch ein Polyester sein kann.)



030022/0782

- 15 -  
12

Die Vorpolymermischung wird dann mit Wasser versetzt, damit unter Freisetzung von Kohlendioxid eine Expansion eintritt und die Ketten zu einer vernetzten Matrix verbunden werden. Dieses Verfahren wird am häufigsten für die Bildung flexibler Schäume angewandt.

Beim "Semi-Vorpolymerverfahren", das in stärkerem Umfange für die Bildung fester Schäume angewandt wird, wird ein Vorpolymers, das einen Überschuß an Isocyanat enthält, mit mehr Polyhydroxyharz und einem getrennten Aufblähmittel, z. B. einem Halogenkohlenstoff vermischt. In diesem Falle kann das Vorpolymere nur einige wenige Prozent des gesamten Polyhydroxyharzes enthalten. Eine detailliertere Beschreibung dieses Verfahrens folgt:

Ein bevorzugtes Verfahren besteht im Verschäumen einer Mischung unter herkömmlichen Bedingungen aus: (a) dem Akzeptor für das aromatische Amin und (b) einem Urethan-Vorpolymeren mit Polyether- oder Polyestergerüsteinheiten, die endständig ein aromatisches Isocyanat, z. B. Toluoldiisocyanat aufweisen, wobei der Akzeptor für das aromatische Amin in einer Menge von etwa 15 Gewichtsteilen des Vorpolymeren oder in einer geringeren Menge vorhanden ist. Vorzugsweise macht die Menge des Akzeptors etwa 10 Gewichtsteile des Vorpolymeren oder weniger aus. Die untere Grenze ist nicht kritisch, jedoch sollten im allgemeinen nicht weniger als 0,01 Teile verwendet werden.

030022/0782

- 14 -  
13

Zur Herstellung der Schäume unter Anwendung der Vorpolymer-  
technik wird das Vorpolymere im allgemeinen mit einem ge-  
eigneten Aufblähmittel, z. B. Wasser, (gegebenenfalls) einem  
Katalysator und anderen Zusätzen (z. B. Flammverzögerungs-  
mitteln) versetzt, je nach den Eigenschaften, die der end-  
gültige Schaum haben soll, vgl. z. B. die US-Patentschrift  
3 748 288 sowie Saunders and Frisch, Polyurethanes Chemistry  
and Technology, Interscience Publishers, New York, 1964. Die  
als Aufblähmittel verwendete Menge Wasser kann etwa 0,4 Mol  
bis etwa 1000 Mole  $H_2O$ /Mol NCO-Gruppen betragen. Der Ausdruck  
"Mol NCO-Gruppen" bezeichnet die NCO-Gruppen im aromatischen  
Isocyanat, die nach der Umsetzung der theoretisch erforder-  
lichen Menge der NCO-Gruppen des aromatischen Isocyanats mit  
allen Hydroxylgruppen des Polyols verblieben sind. Geeignete,  
für die Herstellung der Polyurethanvorpolymeren verwendete  
Polyethervorpolymere umfassen die Polyalkylenoxidether, wie  
die Reaktionsprodukte aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylen-  
oxid, Styroloxid, Picolinoxid oder Methylglycosid mit einer  
Verbindung, die zwei oder mehr reaktionsfähige Wasserstoff-  
atome enthält, wie Wasser, Resorcin, Glycerin, Trimethylol-  
propan, Pentaerythrit, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Tri-  
ethylenglykol und dergleichen, sowie Verbindungen, wie Poly-  
oxypropylenglykol, Polyoxyethylenglykol, Polyoxyethylenoxy-  
propylenglykol, Polyoxyethylenoxybutylenglykol, Polyoxy-  
butylenglykol und Polyoxypropylenoxybutylenglykol. Zur Bildung  
hydrophiler Urethanschäume unter Anwendung des Vorpolymerver-  
fahrens sind die verwendeten Polyetherurethanvorpolymeren

030022/0782

- 15 -  
14

hydrophil, d. h. mindestens 40 Mol.% der Oxyalkyleneinheiten im Vorpolymergerüst sind Oxyethyleinheiten und der Rest besteht aus Oxypropylen-, Oxybutylen oder anderen Oxyalkyleneinheiten. Bei den erhaltenen Polyurethanschäumen sind die Verzweigungspunkte der Polymerketten durch im wesentlichen lineare Polyoxyalkylenkette verbunden, die wie oben beschrieben, mindestens 40 Mol.% Oxyethyleinheiten enthalten (die Initiatoren an den Verzweigungspunkten ausgenommen). Vorzugsweise beträgt der Oxyethylengehalt etwa 60 bis 75 Mol.%. Bei Oxyethylengehalten von 40 bis 60 Mol.% kann es erwünscht sein, ein bekanntes oberflächenaktives Mittel zu verwenden, um die Dispergierung des Vorpolymeren in Wasser vor dem Verschäumen zu unterstützen.

Geeignete hydrophile Vorpolymere können dadurch hergestellt werden, daß man in ein Polyoxyalkylenpolyol durch Umsetzung mit überschüssigem Polyisocyanat endständige Isocyanatgruppen einführt. Davor sollte das Polyol im allgemeinen ein Molekulargewicht von 200 bis 20.000 und vorzugsweise von 600 bis 6.000 haben. Die Hydroxylgruppenfunktionalität des Polyols und die entsprechende Isocyanatfunktionalität nach der Umsetzung mit dem Polyisocyanat beträgt im allgemeinen 2 bis etwa 8. Wenn aus den Vorpolymeren mit einer Isocyanatfunktionalität von etwa 2 Schäume gebildet werden, ist der entstehende Schaum im wesentlichen linear und hat keine so große Zugfestigkeit wie vernetzte Schäume. Dementsprechend kann, falls gewünscht, ein Vernetzungsmittel verwendet werden, wenn die Isocyanat-

030022/0782

- 16 -  
15

funktionalität etwa 2 beträgt. Um nachteilige, den Akzeptor für das aromatische Amin beeinträchtigende Reaktionen auf einem Minimum zu halten, sollten die verwendeten Vernetzungsmittel vorzugsweise aus aliphatischen Polyolen, z. B. TMOP, Glycerin oder Pentaerythrit und nicht aus Aminen bestehen.

Beispiele für mit den Polyisocyanaten umzusetzende geeignete Polyole sind: (A) im wesentlichen lineare Polyole, die z. B. durch Umsetzung von Ethylenoxid, gegebenenfalls zusammen mit anderen Alkylenoxiden mit Wasser, Ethylenglykol oder Glykolen höheren Molekulargewichts hergestellt werden. Wenn die linearen Polyether aus Gemischen von Ethylenoxid mit z. B. Propylenoxid bestehen, kann das gebildete Polymere aus einem Polymeren mit beliebiger Anordnung der Polymereinheiten oder einem Blockcopolymeren bestehen, wobei die endständigen Einheiten entweder Oxyethylen- oder Oxypropylengruppen sein können. Eine zweite Gruppe von Polyolen (B) umfaßt solche mit einer Hydroxylgruppenfunktionalität von 3 oder mehr, die gewöhnlich durch Umsetzen von Alkylenoxiden, z. B. Ethylenoxid, gegebenenfalls zusammen mit anderen Alkylenoxiden und einer polyfunktionellen Verbindung, wie Trimethylolpropan, Pentaerythrit usw. gebildet werden. Weitere Polyole umfassen (C) eine Mischung linearer und verzweigter polyfunktioneller Polyole, wie sie unter (A) und (B) angegeben sind, zusammen mit einem Initiator oder Vernetzungsmittel. Ein spezifisches Beispiel für ein Polyol (C) besteht aus einer Mischung von Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 1000

030022/0782



- 21 -  
76

mit Trimethylolpropan, Trimethylolethan oder Glycerin. Diese Mischung kann anschließend unter Bildung eines Vorpolymeren mit einem Überschuß an Polyisocyanat umgesetzt werden. Alternativ können die linearen Polyole, z. B. Polyethylenglykol, getrennt mit einem Überschuß an Polyisocyanat umgesetzt werden. Der Initiator, z. B. Trimethylolpropan, kann auch getrennt mit dem Polyisocyanat umgesetzt werden. Anschließend können die beiden Materialien mit endständigen Isocyanatgruppen zur Bildung des Vorpolymeren vereinigt werden.

Wenn man z. B. ein hydrophiles Vorpolymere verwendet, wie es in der US-Patentschrift 4 137 200 beschrieben ist, kann ein vernetzter hydrophiler Schaum mit einem dreidimensionalen Netzwerk hergestellt werden aus dem Reaktionsprodukt (A), Vorpolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen aus einer Mischung von (1) einem hydrophilen Polyoxyethylendiol mit endständigen Isocyanatgruppen und einem Ethylenoxidgehalt von mindestens 40 Mol.% und (2) einem Polyol mit endständigen Isocyanatgruppen und einer Hydroxylgruppenfunktionalität von 3 bis 8 vor der Umsetzung mit dem Polyisocyanat, wobei das Polyol mit den endständigen Isocyanatgruppen in einer Menge von 2,9 bis 50 Gew.% an (1) und (2) vorhanden ist; (B) 0,5 bis 10,0 Gew.% an (A) und (B) eines Polyisocyanats mit einer Isocyanatfunktionalität von 2,0 bis 3,0 und (C) 6,5 bis 390 Molen Wasser je Mol nicht umgesetzten Isocyanats.

030022/0782

- 16 -  
17

Das Verfahren zur Bildung der vernetzten hydrophilen Urethanschäume besteht in typischer Weise aus dem Vermischen des hydrophilen Polyoxyethylendiols mit dem Polyol, wobei das Polyol in der Mischung in einer Menge von 1,0 bis 20 Gew. % vorhanden ist, der Umsetzung dieser Mischung bei einer Temperatur von 0 bis 120° C mit einer Menge Polyisocyanat im Verhältnis 1,8 bis 1,9 NCO- zu OH-Äquivalenten für eine ausreichend lange Zeit, daß im wesentlichen alle Hydroxylgruppen der Mischung umgesetzt werden, der Zugabe von mehr Polyisocyanat, so daß 0,1 bis 0,3 Äquivalente NCO je ursprünglichem Äquivalent OH im Überschuß über die theoretisch erforderliche Menge für die Umsetzung der Hydroxylgruppen vorliegen und der nachfolgenden Zugabe von 6,9 bis 390 Molen Wasser je Mol nicht umgesetzter Isocyanatgruppe in der Mischung.

Brauchbare hydrophobe Vorpolymere gehen von Polyetherpolyolen aus, die weniger als 40 Mol. % Polyoxyethyleneinheiten enthalten, sowie von Polyesterpolyolen. Die Polyesterpolyole bestehen aus dem Reaktionsprodukt polyfunktioneller organischer Carbonsäuren oder deren Anhydriden mit mehrwertigen Alkoholen. Typische Beispiele für solche Säuren umfassen aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernstein-, Adipin-, Sebacin-, Azelain-, Glutar- und Pimelinsäure; aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure sowie "dimere Säuren" wie das Dimere der Linolsäure. Es können auch Hydroxylgruppen enthaltende Mono-

030022/0782

- 18 -

carbonsäuren, wie Ricinolsäure verwendet werden. Typische mehrwertige Alkohole umfassen monomere mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, 1,2,6-Hexantriol, Ethylenglykol, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Propylenglykol, 1,3-Butylenglykol und 1,4-Butylenglykol.

Eine zweite bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht in der Herstellung der Polyurethanschäume in einem Ein-Topf Verfahren. Dieses Verfahren besteht darin, daß man eine Mischung aus (a) dem Akzeptor für das aromatische Amin, (b) aromatischem Isocyanat, (c) einem polymeren Polyol und (d) einem Katalysatorsystem unter Anwendung üblicher Techniken verschäumt. Der aromatische Isocyanatindex beträgt im allgemeinen 110 bis 96.

Der Ausdruck "Index" ist ein in der Technik anerkannter Begriff, der das Verhältnis der tatsächlich vorhandenen Menge aromatischen Isocyanats im Reaktionsgemisch zur Menge an aromatischem Isocyanat wiedergibt, die theoretisch für eine Umsetzung mit allen aktiven Wasserstoffatomen im Reaktionsgemisch erforderlich ist, multipliziert mit 100.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können herkömmliche Katalysatorsysteme in herkömmlicher Weise eingesetzt werden. Man hat jedoch festgestellt, daß viele Katalysatoren die Menge an aromatischen Aminen in den Schäumen erhöhen. Dementsprechend

030022/0782

sollte die verwendete Menge Katalysator so gering wie möglich gehalten werden, um auf der einen Seite die gewünschte Geschwindigkeit der Verschäumung und auf der anderen Seite die gewünschten Eigenschaften des endgültigen Schaumes zu erzielen. Geeignete Katalysatoren sollten die Umsetzung zwischen dem Polyol und den NCO-Gruppen des aromatischen Isocyanats fördern und unter Bedingungen angewandt werden, daß nachteilige Nebenreaktionen, z. B. Trimerisierungen, Dimerisierungen und die Biuritbildung so gering wie möglich gehalten werden. Eine Aufzählung herkömmlicher Katalysatoren ist von Saunders und Frisch in der Tabelle LXX auf Seite 212, Polyurethanes Chemistry and Technology (Part I), 1962, John Wiley & Sons, angegeben.

Herkömmliche Katalysatoren und geeignete Mengen davon in Teilen Katalysator/100 Gewichtsteile Polyol sind unten aufgeführt. Häufig können Katalysatormischungen verwendet werden, so daß die tatsächlich eingesetzten Mengen beträchtlich variieren können. Ob einzeln oder in Kombination verwendet sollte die Gesamtmenge an Katalysator so gering wie möglich sein, so daß gewünschte Ergebnisse erzielt werden.

- 21 -  
20

Katalysatoren

<u>Tert. Amine</u>	<u>Zinnsalze</u>	<u>Eisensalze</u>	<u>Mischkatalys.</u>
N-Ethylmorpholin (0,2 - 1,0)	Zinn (II) octoat (0,01 - 0,5)	Eisen (III) 2-ethylhexanoat (0,05 - 1,0)	Kobaltnaphtenat (0,01 - 1,0)
Diethylentriamin (0,2 - 1,5)	Dibutylzinndiacetat (0,01 - 0,5)	Eisen (III) chlorid (0,03 - 1,0)	Tetrabutyltitanat (0,01 - 1,2)
Triethylendiamin (0,3 - 1,5)	Dibutylzinndilaurat (0,01 - 0,5)	Eisen (III) acetylacetonat (0,03 - 1,5)	Bleioleat (0,01 - 1,0)
Triethylamin (0,3 - 1,5)	Dibutylzinndioctoat (0,01 - 0,5)		
N,N-Dimethyl N'N'- dimethyl-1,3- diaminobutan (0,2 - 1,0)			

- 21 -  
21

Beim Ein-Topf Verfahren werden alle Bestandteile, z. B. das Polyether- oder Polyesterpolyol, das aromatische Isocyanat, der Akzeptor für das aromatische Amin, das Aufblähmittel, der Katalysator und alle weiteren Komponenten, wie UV-Absorptionsmittel, oberflächenaktive Mittel, Flammverzögerungsmittel, Füllstoffe usw. kräftig vermischt und auf eine Oberfläche oder in eine Form gegossen, wo die Verschäumung eintritt. In beiden Verfahren zur Herstellung der Polyurethanschäume, dem Ein-Topf Verfahren und dem Verfahren unter Verwendung hydrophober Vorpolymerer, wird die im wesentlichen stöchiometrische Menge Wasser für die Umsetzung mit den NCO-Gruppen verwendet, die verblieben sind, nachdem theoretisch alle OH-Gruppen des Polyols mit dem Isocyanat reagiert haben. Die Menge Wasser beträgt dementsprechend im allgemeinen 0,4 bis 0,6 Mol Wasser je Mol der nach der Umsetzung aller OH-Gruppen des Polyols mit dem Polyisocyanat verbliebenen NCO-Gruppen.

Beim Ein-Topf Verfahren sollte der Akzeptor gleichzeitig mit den anderen Bestandteilen eingearbeitet werden. Bei allen, Vorpolymere einsetzenden Verfahren wird der Akzeptor vorzugsweise dem Vorpolymeren zugegeben und das Wasser der Vorpolymermischung. Alternativ kann man den Akzeptor zum Wasser geben, was im allgemeinen jedoch weniger erwünscht ist, da hierdurch die Wahrscheinlichkeit der Umsetzung zwischen dem Akzeptor und dem Wasser erhöht wird.

030022/0782

- 25 -  
22

Die Erfindung stellt auch aliphatische Monoisocyanate der oben angegebenen allgemeinen Formel zur Verfügung, in der  $R_1$  bis  $R_7$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Zyκλοalkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppen bedeuten, wobei die Alkylgruppen 2 bis 18 Kohlenstoffatome, die Zyκλοalkylgruppen 4 bis 8 Kohlenstoffatome und die Arylgruppen 6 bis 14 Kohlenstoffatome enthalten, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  und  $R_5$  eine andere Bedeutung als Wasserstoff oder die Methylgruppe haben, und  $x = 1$  bis 7 ist. Gemäß einer Ausführungsform hat  $R_3$  eine andere Bedeutung als Wasserstoff. Bei einer weiteren Ausführungsform sind mindestens zwei der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  und  $R_5$  die Ethylgruppe.  $x$  ist vorzugsweise 3. Ein spezielles erfindungsgemäßes Isocyanat ist das 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat.

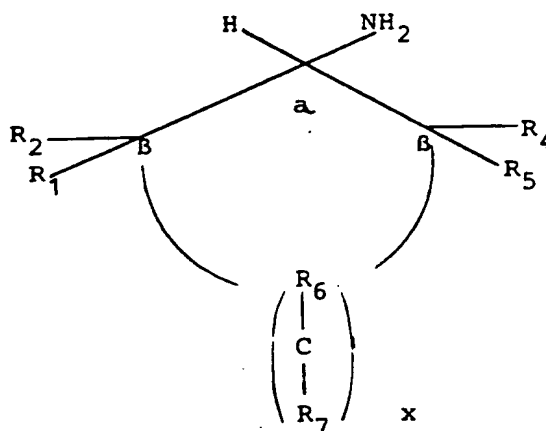
Der vorliegend verwendete Ausdruck "sterisch behindertes" cycloaliphatisches Monoisocyanat bedeutet, daß die  $\alpha$ -Stellung eine Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl-, Alkylaryl- oder Aralkylgruppe aufweist, der Ausdruck "di- oder polybehindertes" cycloaliphatisches Isocyanat, daß die  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffatome mindestens zwei Substituenten tragen.

Diese Monoisocyanate können nicht nur als Amin-Akzeptoren bei der Herstellung von Polyurethanen, sondern auch von Epoxiharzen, Polyamiden und anderen polymeren Zusammensetzungen verwendet werden.

030022/0782

~~- 24 -~~  
23

Die Monoisocyanate erhält man aus den entsprechenden Monoaminen. Einige der Monoamine sind bekannt. Diese haben die allgemeine Formel:



, in der  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_4$  bis  $R_7$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, oder Alkarylgruppen bedeuten, wobei die Alkylgruppen 2 bis 18 Kohlenstoffatome, die Cycloalkylgruppen 4 bis 8 Kohlenstoffatome und die Alkarylgruppen 7 bis 14 Kohlenstoffatome enthalten, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  und  $R_5$  eine andere Bedeutung als Wasserstoff oder die Methylgruppe haben und der weiteren Maßgabe, daß, wenn nur zwei der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  und  $R_5$  Alkylgruppen sind, mindestens eine der Alkylgruppen mindestens vier Kohlenstoffatome aufweist und  $x = 1$  bis 7 ist. Beispiele hierfür sind 2,6-Dibutylcyclohexylamin und 2-Butyl-6-ethylcyclohexylamin.

030022/0782



- 25 -  
24

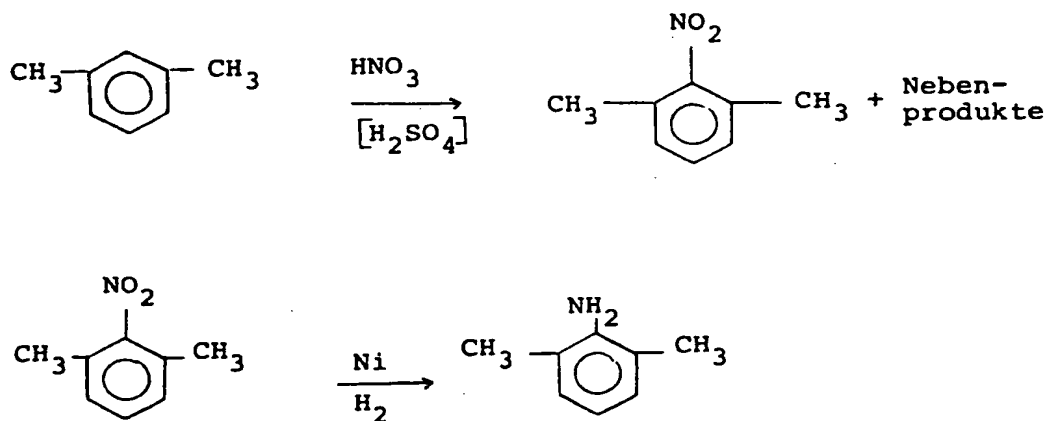
Man kennt zwei allgemeine synthetische Verfahren zur Herstellung der sterisch zweifach behinderten Monoamine. Der erste Weg besteht in der Nitrierung der substituierten aromatischen Verbindung, der Reduktion der aromatischen Nitroverbindung zum aromatischen Amin und der Reduktion des aromatischen Amins. Alternativ kann man das aromatische Amin herstellen und zur Bildung des sterisch zweifachen behinderten aromatischen Amins alkylieren.

Der erste Weg umfaßt die Nitrierung in 2-Stellung einer entsprechend substituierten aromatischen Verbindung, z. B. einer 1,3-disubstituierten Verbindung unter Verwendung von Salpetersäure allein oder zusammen mit Schwefelsäure, im allgemeinen bei einer Temperatur von 0 bis 150° C, vergleiche Kobe und Brennecke, Industrial & Engineering Chemistry, Band 46, Nr. 4, Seiten 728 - 732. Die Reduktion der Nitroverbindung zum Amin unter Verwendung eines Reduktionskatalysators, wie Raney-Nickel, wird dann unter Wasserstoffdrücken von z. B. 1 bis 100 Atmosphären und bei Temperaturen von z. B. 0 bis 150° C durchgeführt, wobei man als Lösungsmittel z. B. Dioxan verwendet. Alternativ kann man Nitrobenzol zu Anilin hydrieren und das Anilin unter Verwendung des gewünschten Olefins oder Alkylhalogenids alkylieren. Z. B. kann Anilin in Gegenwart von Ethylen unter Verwendung von Aluminiumanilid als Katalysator nach dem Ethyl-Verfahren bei 325° C und 56 Atmosphären in 2,6-Diethylanilin umgewandelt werden. Die Alkylierung kann auch bei o-substituierten Anilinen unter Bildung gemischter

- 26 -  
25

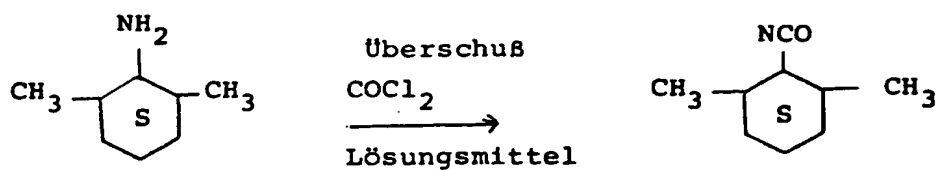
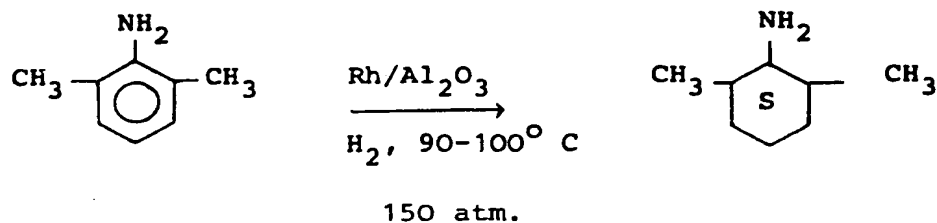
2,6-Alkylderivate durchgeführt werden. Die Reduktion der aromatischen Nitroverbindung zum aromatischen Amin kann nach Standardmethoden bewirkt werden, die in Coll.Vol. I - V Index of Organic Synthesis, Seite 211 beschrieben sind. Die Reduktion des aromatischen Amins zu einem aliphatischen Amin wird dann in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, wie Raney Nickel oder Kobalt oder Rhodium/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei Wasserstoffdrücken von z. B. 2 bis 200 Atmosphären und einer Temperatur von z. B. 0 bis  $250^\circ\text{C}$  durchgeführt, vgl. Coll. Vol. 1 - V Index of Organic Synthesis, Seiten 208 und 209.

Ein spezielles Beispiel für das Gesamtverfahren geht von m-Xylol aus:



Dioxan (Lösungsmittel)  
 $25^\circ\text{C}/70\text{ atm.}$

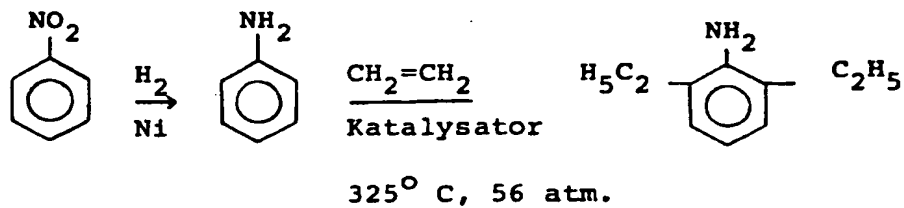
030022/0782

- 27 -  
26

- (i)  $-20^\circ - +20^\circ \text{ C}$   
(ii)  $110^\circ - 180^\circ \text{ C}, 1-15 \text{ atm.}$

Das Lösungsmittel besteht in typischer Weise aus Chlorbenzol oder Dichlorbenzol.

Alternativ kann man beim ersten Verfahrensweg wie folgt vorgehen:



, worauf man das sterisch zweifach behinderte aromatische Amin reduziert.

030022/0782

- 28 -  
27

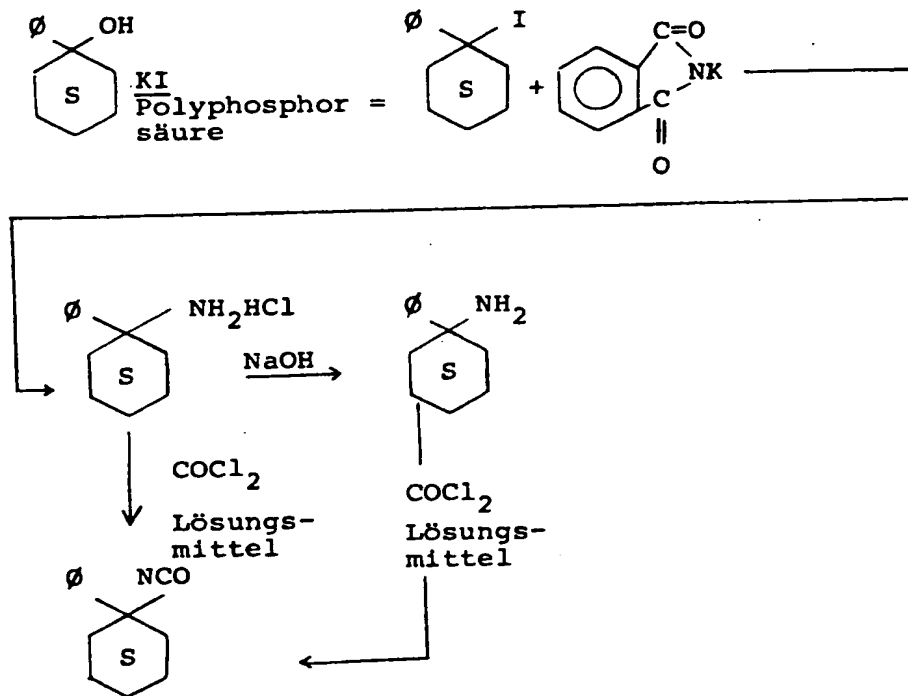
Das zweite allgemeine Verfahren zur Herstellung der sterisch zweifach behinderten aliphatischen Monoamine besteht in der Behandlung eines zyklischen Ketons bzw. des zum Keton oxidierten zyklischen Alkohols mit Hydroxylamin zur Bildung des entsprechenden Oxims, das dann unter Verwendung von Wasserstoff und eines Katalysators oder von Wasserstoff erzeugenden Zusammensetzungen (Natrium - Alkohol) z. B. bei 0 bis 80° C und 1 bis 5 Atmosphären reduziert wird. Üblicherweise verwendet man hierzu Hydroxylaminhydrochlorid und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei einer Temperatur von 0 bis 50° C und 1 bis 10 Atmosphären.

Alternativ kann die gleiche Verbindung über 2-Methylcyclohexanon hergestellt werden. 2,6-Dimethylcyclohexanon erhält man durch Formylierung von 2-Methylcyclohexanon in 6-Stellung, Methylierung der 6-Stellung und Entfernung der Formylgruppe. Das Keton kann dann unter Bildung von 2,6-Dimethylcyclohexylisocyanat aminiert und phosgeniert werden.

Cycloaliphatische Amine mit einem Substituenten, z. B. einem Phenylsubstituenten in 1-Stellung, wie 1-Phenyl-1-cyclohexylamin können aus 1-Phenylcyclohexanon hergestellt werden, das im Handel erhältlich ist. Dieses kann mit Kaliumiodid und Polyphosphorsäure in das entsprechende Iodid umgewandelt werden. Das Phenylcyclohexyliodid kann mit Kaliumphthalimid in das Amin umgewandelt und nachfolgend mit Chlorwasserstoffsäure in das Aminhydrochlorid übergeführt werden. Das Aminhydrochlorid kann man mit Natriumhydroxid in das freie Amin

- 28 -

umwandeln oder direkt für die Phosgenierung zum entsprechenden Isocyanat verwenden:



Das Monoamin kann man durch Phosgenierung in das Monoisocyanat umwandeln. Das Amin kann als freies Amin, Aminhydrochlorid, Amin-Kohlendioxid Adduct oder beliebiges andere geeignete Aminsatz ohne oder mit einem Lösungsmittel, wie o-Dichlorbenzol in Gegenwart von überschüssigem Phosgen entweder in einer oder zwei Temperaturstufen phosgeniert werden, z. B. entweder bei 80 bis 180° C oder zuerst bei -20 bis +20° C und danach bei 20 bis 200° C bei Drücken von Atmosphärendruck

030022/0782

bis 50, z. B. 1 bis 15 Atmosphären.

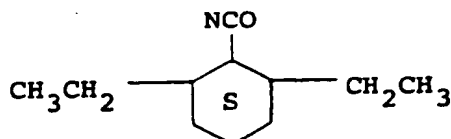
Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Sofern nichts anderes angegeben ist, beziehen sich alle Teile und Prozentsätze auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

50 g des bekannten 2,6-Diethylcyclohexylamins wurden in 230 g Chlorbenzol in einem Tropftrichter gelöst. In einen getrennten Rundkolben mit mehreren Einführungen, der mit Rührer, Phosgen- und Stickstoffeinlässen und -auslässen, einem Rückflußkühler und Thermometer versehen war, wurden 200 g  $\text{COCl}_2$  in 230 g Chlorbenzol kondensiert, wobei man den Kolben in einem Aceton-Trockeneis Bad auf eine Temperatur von etwa  $-5^\circ \text{C}$  hielt. Die Aminlösung wurde tropfenweise innerhalb von 10 Minuten unter Rühren bei 600 UpM in den Kolben gegeben, wobei man die Reaktionstemperatur auf  $-5$  bis  $-3^\circ \text{C}$  hielt. Nach der Zugabe wurde weiter bei 300 UpM gerührt, wobei man den Inhalt des Kolbens auf eine Temperatur von 130 bis  $135^\circ \text{C}$  steigen ließ und das überschüssige Phosgen abdestillierte. Die Umsetzung wurde  $1 \frac{3}{4}$  Std. unter Rühren fortgeführt, wobei man weiteres  $\text{COCl}_2$  durch das Reaktionsgemisch führte. Dann wurde Stickstoff in Form von Bläschen durch den Kolben geleitet, um überschüssiges Phosgen und Chlorwasserstoff zu entfernen. Das Produkt wurde vom Chlorbenzollösungsmittel bei  $73^\circ \text{C}$  auf einem Rotationsverdampfer befreit. Der Rückstand wurde unter Vakuum (0,1 mm Hg) destilliert und die zwischen 58 und  $61^\circ \text{C}$  siedende

- 30 -

Fraktion wurde gesammelt. Die Ausbeute betrug 45,6 g (78 % der Theorie). Die IR-Analyse zeigte eine starke NCO-Absorption. Die NMR-Analyse zeigte an, daß das Produkt frei von Verunreinigungen war und die gewünschte Struktur hatte, d. h.



#### Elementaranalyse:

Gefunden C = 70,97, H = 10,30, O = 9,33, N = 7,95

Berechn. C = 72,93, H = 10,50, O = 8,84, N = 7,73.

#### Beispiel 2

Durch Vermischen von 2 Moläquivalenten Polyethylenglycol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1.000 mit einem Moläquivalent Trimethylolpropan wurde ein Vorpolymeres hergestellt. Die Mischung wurde bei 100 bis 110° C und 5 bis 15 Torr getrocknet, um das Wasser zu entfernen und langsam innerhalb von etwa 1 Std. in ein Gefäß gegeben, das 6,65 Moläquivalente Toluoldiisocyanat enthielt. Dabei rührte man die Mischung aus Toluoldiisocyanat und Polyol. Die Temperatur wurde während der Zugabe für weitere drei Stunden auf 60° C gehalten. Dann gab man weitere 1,05 Moläquivalente Toluoldiisocyanat unter Rühren innerhalb etwa einer Stunde zu, wobei

- 31 -  
31

man die Temperatur auf 60° C hielt. Das endgültige Reaktionsgemisch enthielt einen 10 %igen molaren Überschuß an Toluoldiisocyanat. Alle Hydroxylgruppen waren mit Isocyanat umgesetzt und es war eine gewisse Kettenverlängerung aufgrund der Vernetzung des Polyols mit Toluoldiisocyanat eingetreten. Das Vorpolymere enthielt 5,6 Gew. % freies Toluoldiisocyanat.

100 g des Vorpolymer-Reaktionsgemisches wurden mit 4 g 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat in einem Becher vermischt. In einem getrennten Becher wurden 2 g eines nichtionischen Polyethers als oberflächenaktives Mittel, das unter der Handelsbezeichnung "Pluronic L-62" der BASF-Wyandotte vertrieben wird, und 100 g Wasser vermischt. Beide Mischungen wurden in einem Waring Mischer vereinigt und gerührt. Der gebildete Schaum wurde nach 1/2 stündigem Trocknen in einem Ofen bei 65° C nach der Methode von J. L. Guthrie und R. W. McKinney, Analytical Chemistry, September 1977, Seiten 1676 bis 1680 analysiert. Der Amingehalt lag unter 1,0 ppm. Bei einem Kontrollversuch, bei dem kein 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat zugegeben worden war, enthielt der Schaum 14,3 ppm Toluoldiamin.

Scha/be

030022/0782